

①

Int. Cl. 7

C 00 B 33-14

② BUNDESRREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHER



PATENTAMT

DT 2336915 A1

③

Offenlegungsschrift 23 36 915

④

Aktenzeichen: P 23 36 915.3-43

⑤

Anmeldetag: 20. 7. 73

⑥

Offenlegungstag: 11. 1. 75

⑦

Überschriften:

⑧ ⑨ ⑩

⑪

Bezeichnung

Neue Diazopigmente und Verfahren zur Herstellung und Verwendung

⑫

Anmelder

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
6000 Frankfurt

⑬

Erfinder

Hunger, Klaus, Dipl. Chem. (Dr. 0211) Kelheim, Würfel, Erhard,
0215 (Dresden)

Der Patentantrag gem. § 20b PatG ist gestellt

1 23 36 915 A1

ANBILIG 5142.22

FAIRWERKE HOECHST AG

7 malis M ister Lucius & Brüning

2336915

Aktionszeichen:

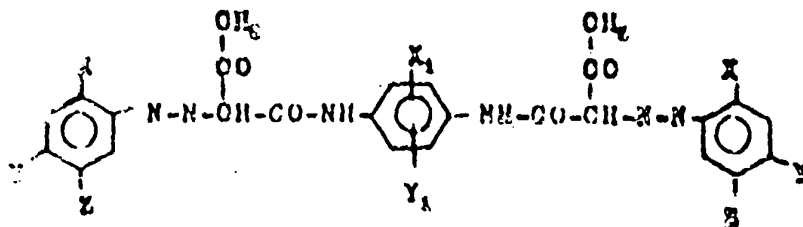
HOE 73/T 209

Datum: 19. Juli 1973

Dr. OT/PR

Neue Diazoacetate und Verfahren zur Her-
stellung und Verwendung

Es wurde gefunden, daß man zu neuen wertvollen Diazoacetaten der Formel

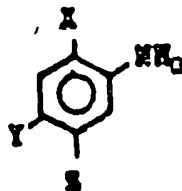


geht, worin X , Y und Z Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethyl- oder Cyangruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, mit der Bedingung, daß einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X_1 und Y_1 gleich

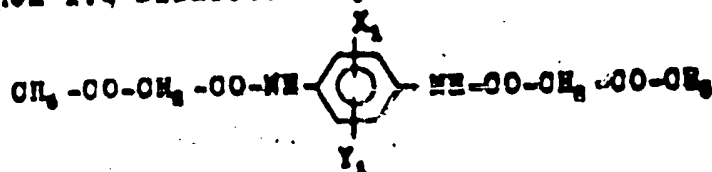
308811/0806

2 2

oder verschieden sein können und Wasserstoff, Halogen, die Methyl-, Trifluormethyl-, oder Cyangruppe und Aminocarbonyl oder Alkoxycarbonyl, enthaltend 1 bis 5 Kohlenstoffatome bedeuten, wenn man die Diazo-Verbindung eines Amins der Formel

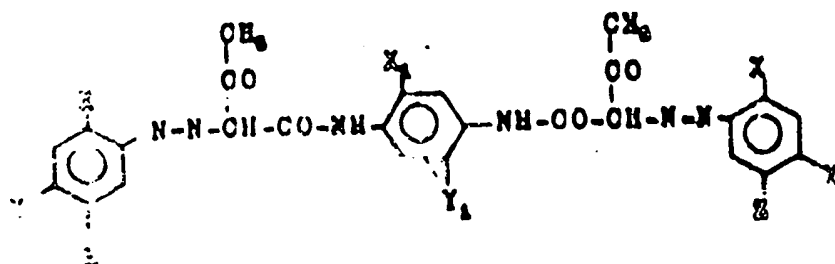


mit einem 1,4-Bisacetoacetylaminobenzol der Formel



im Molverhältnis 2 : 1 kuppelt.

Bevorzugt sind Diazokomponente der Formel



worin X, Y, Z Wasserstoff, eine Nitro-, Methyl- oder Methoxygruppe, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X₁, Y₁ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Chlor- oder Methylgruppen bedeuten.

Als Beispiele von besonders wertvollen Diazokomponenten seien genannt: o-Nitroanilin, p-Nitroanilin, 2-Nitro-4-Methylanilin, 2-Nitro-4-Methoxyanilin, 2-Methoxy-3-nitroanilin.

Die Kupplungskomponenten erhält man durch Reaktion von Diketon der Aromatisierung mit dem entsprechenden Phenylendiamin n, wie z. B.:

- 1.4-Phenyl ndiamin
- 2-Chlor-1.4-phenylendiamin
- 2-Methyl-1.4-phenylendiamin
- 2-Trifluormethyl-1.4-phenylendiamin
- 2-Cyan-1.4-phenylendiamin
- 2-Carboxymethyl-1.4-phenylendiamin
- 2-Carbonamido-1.4-phenylendiamin
- 2.5-Dichlor-1.4-phenylendiamin
- 2.5-Dimethyl-1.4-phenylendiamin

Die Kupplungsreaktion kann in bekannter Weise durchgeführt werden, beispielsweise in wäßrigen Medium, gegebenenfalls in Gegenwart nichtionogener, anionaktiver oder kationaktiver Dispergiernittel und/oder in Gegenwart organischer Lösungsmittel. Der Zusatz von Salzen von natürlichen oder synthetischen Harzsäuren kann zur Erreichung einer optimalen Farbstärke von Nutzen sein.

Man kann die Kupplung aber auch in oder in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Alkoholen oder Dimethylformamid durchführen.

Zur Erzielung der vollen Farbstärke und einer besonders günstigen Kristallstruktur ist es häufig zweckmäßig, das Kupplungsgemisch einige Zeit zu erhitzen und es insbesondere einige Zeit auf Temperaturen über 100° zu bringen. Besonders reine und echte Färbungen erhält man mit den erfindungsgemäßen Pigmenten, wenn man sie nach der Kupplung als feuchte Preßkuchen oder als getrocknete Pulver einer Nachbehandlung mit organischen Lösungsmitteln wie Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Alkoholen, Glykol, Glykolmonomethyläther, Kessenzig, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Nitrobenzol gegebenenfalls unter Druck bei erhöhter Temperatur unterwirft. In einigen Fällen gelingt die Überführung in eine besonders günstige Kristallstruktur auch durch Erhitzen mit Wasser zum Kochen oder auf höhere Temperaturen unter Druck, gegebenenfalls unter Zusatz von Dispergiernitteln sowie gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln, beispielsweise der vorstehend genannten Art.

Die neuen Disazo-pigmente eignen sich für die verschiedensten Pigmentapplikationen, beispielsweise zur Herstellung von Druckfarben, Lackfarben und Dispersionsanstrichfarben sowie zum Färben von Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen und Kunstharzen, wie Polymerisations- oder Kondensationsharzen, wie beispielsweise Amino- oder Phenoplasten, sowie aus Polystyrol, Polyolefinen, wie beispielsweise Polyäthylen oder Polypropylen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, wie beispielsweise Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, Polyester, Kautschuk, Casein- oder Siliconharzen.

Die neuen Pigmente sind ferner geeignet für den Pigmentdruck auf Substraten, insbesondere Textilfasermaterialien oder anderen flächenförmigen Gebilden wie beispielsweise Papier. Die Pigmente können auch für andere Anwendungszwecke, z. B. in fein verteilter Form zum Färben von Kunstseide aus Viskose oder Celluloseäthern bzw. -estern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyglykolerophthalaten oder Polyacrylnitril in der Spinnmasse oder zum Färben von Papier verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich in den genannten Medien auf Grund ihrer günstigen rheologischen Eigenschaften gut verarbeiten und weisen gute Licht-, Wetter- und Migrationsechtheiten auf. Sie zeichnen sich besonders durch reine Färbtöne und hervorragende Farbestärke aus. Gegen den Einfluß von Chemikalien, vor allem Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien sind sie beständig.

Gegenüber bekannten nächstvergleichbaren Disazopigmenten ähnlicher Struktur, bei denen gleiche Kupplungskomponenten, jedoch solche substituierten Aniline als Diazokomponenten verwendet werden, die anstelle der Nitrogruppe andere Substituenten enthalten, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmente durch eine wesentlich höhere Farbestärke aus.

Beispiel 11

152 g 3-Nitro-4-aminotoluol werden über Nacht mit 750 ml 15 %iger Salzsäure verrührt. Dann kühlt man mit ca. 500 g Eis auf 0 - 5° C und diazotiert mit 172 g 40 %iger Natriumnitritlösung unter die Oberfläche. Die Diazoniumsalzlösung läßt man 30 Minuten nachrühren und gibt sie nach Klärung zur Suspension der Kupplungskomponente. Dazu werden 145 g Diaacetoacetylaminobenzol in einer Mischung von 149 g 33 %iger Natronlauge und 2000 g Wasser gelöst und auf eine Mischung von 3400 g Wasser, 2500 g Eis, 80 g Essigsäure und 15 g einer 10 %igen wässrigen Lösung eines Kondensationsproduktes aus Stearylalkohol und 25 Molen Äthylenoxid gegeben.

Während der Kupplung wird durch Zulauf von 2 n Natronlauge ein pH-Wert von 4,5 eingehalten. Man rührt bei 20° C 30 Minuten nach, heizt auf 35° C auf, stellt mit 150 g 30 %iger Salzsäure den pH-Wert 2,8 ein und heizt auf 95° C auf.

Man hält eine Stunde bei dieser Temperatur, kühlt durch Zulauf von 4000 g Wasser auf ca. 75° C ab, filtriert das Pigment ab und wäscht es wasserfrei.

Nach Trocknung erhält man 505 g eines gelben Pigmentes.

Durch Nachbehandlung des Rohpigmentes in Chlorbenzol bei 120° innerhalb von 4 Stunden, wobei anschließend das Chlorbenzol durch Wamerdampfdistillation entfernt wird und das Pigment aus der wässrigen Lösung filtriert, gewaschen und getrocknet wird, erhält man ein äußerst farbstarkes Produkt mit weichem Korn und einem mittleren Gelbton.

Beispiel 12

Anstelle der Nachbehandlung des nach Beispiel 1 erhaltenen trockenen Rohpigmentes kann man auch den feuchten Presskuchen einsetzen. Dazu werden 400 g 25 %iger wässriger Presskuchen mit 250 g Chlorbenzol verrührt und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Isolierung geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben.

Anstelle Chlorbenzol können auch andere Lösungsmittel wie beispielsweise Dichlorbenzol (1 Stunde bei 130° C), Benzoesäureäthylester (2 Stunden 130° C) oder Pyridin (3 Stunden 115° C) verwendet werden.

In der nachstehenden Tabelle sind weitere Beispiele von Diazospigmenten beschrieben, die durch Kuppeln der diazotierten aromatischen Amine (Diazokomponente) der Kolonne I mit den Dia-acetacetyl-Verbindungen der Diamine der Kolonne II erhalten werden. In Kolonne III ist der im Buchdruck (195ige Färbung) erhaltene Farbton angegeben.

Beispiel Nr.	Diazokomponente I	Diaacetacetyl-Verbindung des Diamins II	Färbung im Buchdruck III
3	o-Nitroanilin	1,4-Diaminobenzol	rotstichig-gelb
4	p-Nitroanilin	" "	gelb
5	2-Methoxy-4-nitroanilin	" "	rotst.-gelb
6	2-Methoxy-5-nitroanilin	" "	rotst.-gelb
7	3-Nitro-4-methoxyanilin	" "	gelbst.-orange
8	3-Methyl-4-nitroanilin	" "	gelb
9	3-Nitro-4-methoxyanilin	1,4-Diamino-2,5-dimethyl- benzol	gelbst.-orange
10	2-Methoxy-4-nitroanilin	1,4-Diamino-2,5-dimethylbenzol	orange
11	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-chlorbenzol	gelb
12	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-chlor-5-methyl- benzol	rotst.-gelb
13	2-Nitro-4-methoxyanilin	1,4-Diamino-2-methylbenzol	rotst.-gelb
14	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol	gelb
15	2-Nitro-4-trifluormethyl- anilin	1,4-Diaminobenzol	gelb
16	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-trifluormethyl- benzol	gelb
17	2-Nitro-4-cyananilin	1,4-Diaminobenzol	gelb
18	2,4-Dinitroanilin	1,4-Diamino-2-chlorbenzol	rotst.-gelb
19	2,5-Dinitro-6-methylanilin	1,4-Diaminobenzol	gelbst.-orange
20	2,4-Dinitro-6-methoxy- anilin	" "	gelbst.-orange
21	3-Nitro-4,6-dimethoxy- anilin	" "	rotst.-gelb
22	3-Nitro-5,5-dimethoxy- anilin	" "	rotst.-gelb
23	2-Methoxy-5-nitroanilin	1,4-Diamino-2-carbo-methoxy- benzol	gelb
24	2-Nitro-4-methylanilin	1,4-Diamino-2-carbonamido- benzol	gelb

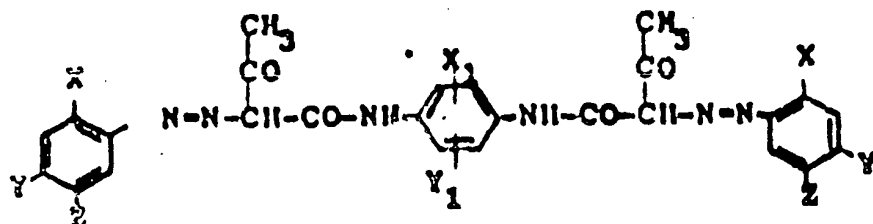
F-Hochstadt, den 29. August 1973

HOE 73/P 209 (P 23 36 915.5)

Auf den Bescheid vom 26. Juli 1973

Neuer Anspruch 1 :

Disazopigmente der Formel

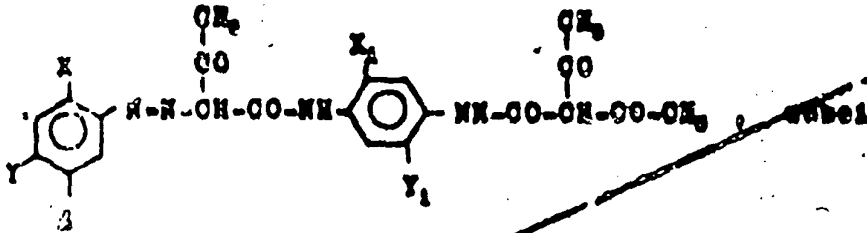


worin X, Y und Z Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethyl- oder Cyangruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, mit der Bedingung, daß einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X₁ und Y₁ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl, Cyano, Aminocarbonyl oder Alkoxy-carbonyl, enthaltend 1 bis 5 Kohlenstoffatome, bedeuten.

509811/0804

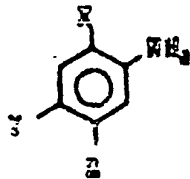
Patentanspruch:

< 191. mg. v. 3.0.7.1. (n) >

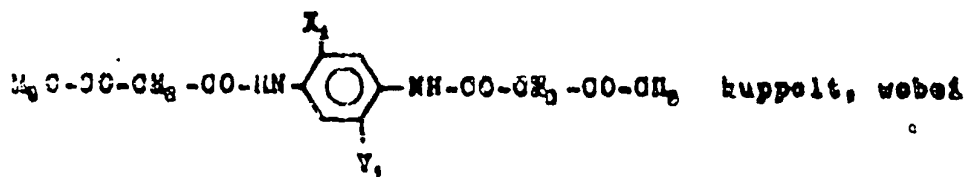
1. Disocopigmente der Formel:

X, Y, Z Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine Trifluormethyl- oder Cyangruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe enthaltend 1 - 4 Kohlenstoffatome, mit der Bedingung, daß einer der Substituenten eine Nitrogruppe sein muß, und X₁ und Y₁ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Cyano bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Disocopigmente gemäß Beispiel 1, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte aromatische Amine der Formel:



wobei X, Y, Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Kupplungskomponenten der Formel:



X₁ und Y₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmente in organischen Lösungsmittel herzustellen kann.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Pigmente in einem organischen Lösungsmittel nachbehandelt.
5. Lacke, Lackbildner, Lösungen und Produkte aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, Polystyrol, Polyolefinen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, Polyester, Gummi, Casein- und Siliconharzen, ferner Papier oder Textilfasern aus Cellulose, Celluloseäthern, Celluloseestern, Polyamiden oder Polyurethanen, die mit den in Anspruch 1 genannten Pigmenten gefärbt oder bedruckt werden sind.
6. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Disazopigmente zum Färben bzw. Bedrucken von Lacken, Lackbildnern, Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, Polystyrol, Polyolefinen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, Polyester, Gummi, Casein- oder Siliconharzen, ferner Papier oder Textilfasern aus Cellulose, Celluloseäthern, Celluloseestern, Polyamiden oder Polyurethanen.